

PROTON CONDUCTIVE POLYMER AND ITS MANUFACTURING METHOD, SOLID POLYMER ELECTROLYTE AND ELECTRODE

Patent number: JP2001160407
Publication date: 2001-06-12
Inventor: AKITA KOJI; ICHIKAWA MASAO; IGUCHI MASARU;
KOYANAGI HIROYUKI
Applicant: HONDA MOTOR CO LTD
Classification:
- **international:** H01M8/02; C08G73/00; C08J5/18; H01M4/92;
H01M8/10
- **european:**
Application number: JP20000268735 20000905
Priority number(s):

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001160407

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid polymer electrolyte for fuel cell, that is excellent in proton conductivity, methanol interception and stability of dopant in the methanol aqueous solution, and an electrode that is excellent in catalyst activity.

SOLUTION: The electrode according to this invention consists of a solid polymer electrolyte which is composed of proton conductive polymer that is obtained by compounding organic phosphate solution in metha-polyaniline solution, the proton conductive polymer and an electrode which contains catalyst fine particles carried by the porous particles.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-160407
(P2001-160407A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 F 0 7 1
C 0 8 G 73/00		C 0 8 G 73/00	4 J 0 4 3
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	C F G 5 H 0 1 8
H 0 1 M 4/92		H 0 1 M 4/92	5 H 0 2 6
8/10		8/10	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-268735(P2000-268735)	(71) 出願人	000003326 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年9月5日(2000.9.5)	(72) 発明者	秋田 浩司 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会 社本田技術研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平11-265113	(72) 発明者	市川 政夫 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会 社本田技術研究所内
(32) 優先日	平成11年9月20日(1999.9.20)	(74) 代理人	100085224 弁理士 白井 重隆
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性ポリマーおよびその製造方法、高分子固体電解質、ならびに電極

(57) 【要約】

【課題】 プロトン伝導性、メタノール遮断性、メタノール水溶液中でのドーパントの安定性に優れた燃料電池用高分子固体電解質、および触媒活性に優れた電極を提供すること。

【解決手段】 メタ型ポリアニリン溶液に、有機リン酸化合物溶液をブレンドして得られるプロトン伝導性ポリマーからなる固体高分子電解質、ならびに上記プロトン伝導性ポリマー、および多孔質粒子に担持された触媒微粒子を含む電極。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアニリンを含有するプロトン伝導性ポリマー。

【請求項2】 ポリアニリンの繰り返し単位中の芳香族環の70モル%以上がメタ位で結合している請求項1記載のプロトン伝導性ポリマー。

【請求項3】 ポリアニリンの繰り返し単位中の芳香族環が置換基を有する請求項1または2記載のプロトン伝導性ポリマー。

【請求項4】 ポリアニリンに強酸または酸化合物をドーピングして得られる請求項1～3いずれか1項記載のプロトン伝導性ポリマー。

【請求項5】 強酸または酸化合物が無機酸または有機リン酸化合物である請求項4記載のプロトン伝導性ポリマー。

【請求項6】 無機酸が、リン酸および／または硫酸である請求項5記載のプロトン伝導性ポリマー。

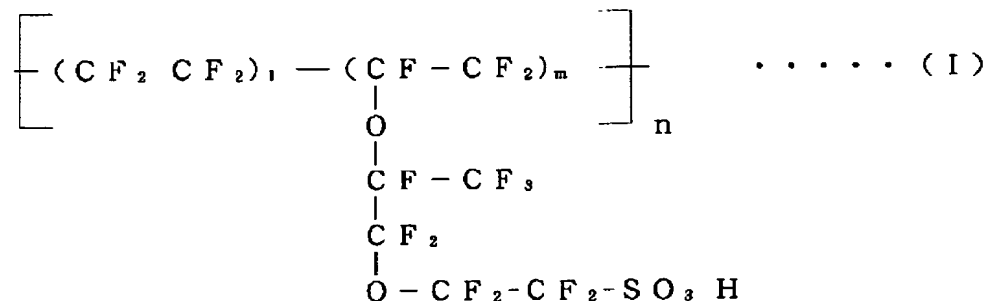
【請求項7】 ポリアニリンと有機リン酸化合物を共通溶媒に溶解し、キャストする請求項1～5いずれか1項記載のプロトン伝導性ポリマーの製造方法。

【請求項8】 請求項1～6いずれか1項記載のプロトン伝導性ポリマーからなる固体高分子電解質。

【請求項9】 請求項1～6いずれか1項記載のプロトン伝導性ポリマーおよび多孔質粒子に担持された触媒微粒子を含む電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】



【0004】 上記パーフルオロスルホン酸系高分子の水和膜は、高いプロトン伝導性を有するが、そのプロトン伝導性は、水和によるチャンネル構造の発生（水和したプロトンの伝導）により発現する。すなわち、パーフルオロスルホン酸系高分子の水和膜は、水を媒体としてプロトンの伝導が起こり、水和膜内部には特定量の水が存在する。そのため、水との親和性の高いメタノールは、膜を通過（クロスオーバー）しやすく、パーフルオロスルホン酸系高分子の水和膜は、メタノール遮断性の限界を有する。

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロトン伝導性ポリマーおよびその製膜方法、高分子固体電解質、ならびに電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、次世代型クリーンエネルギー源として燃料電池が重要な地位を占めつつある。中でも、固体高分子電解質型燃料電池は、固体高分子電解質膜を挟んでアノードおよびカソードの両電極を配置するものである。例えば、燃料としてメタノールが使用されるダイレクトメタノール型燃料電池（以下「DMFC」という）の場合、アノード側にメタノールを、またカソード側には酸素または空気を供給することにより電気化学反応を起こさせて電気を発生させるものである。高出力、高エネルギー密度という特性を保持し、かつ小型で軽量の燃料電池を実現するために、高いプロトン伝導性を有する高分子固体電解質膜の開発が行われている。そして、DMFCに使用される高分子固体電解質膜には、燃料用メタノールの遮断性、すなわち、固体高分子電解質膜のアノード側からカソード側への燃料用メタノールの透過（クロスオーバー）の低減が要求される。従来、一般的には、パーフルオロスルホン酸系高分子（デュボン社製、商品名ナフィオンなど）を水和したものが、高分子固体電解質膜として使用されている。ナフィオン（Nafion）の構造は、下記一般式（I）で表される。

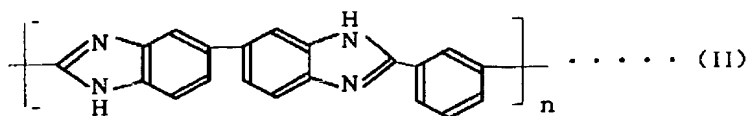
【0003】

【化1】

【0005】 また、水に依存しないプロトン伝導性を有するポリマーとして、リン酸などの強酸でドーピングしたポリベンズイミダゾール（PBI）（以下「酸ドーピングPBI」という）などが知られている。PBIとしては、具体的には下記一般式（II）で表されるpoly〔2, 2′-(m-phenylene)-5, 5′-bibenzimidazole〕が挙げられる。

【0006】

【化2】



【0007】上記酸ドーブPBI系膜の伝導機構としては、ベースポリマーであるPBI中のN-H基に配位した酸を介してプロトン移動が起こり、プロトン移動に水の移動を伴わないと言われている。そこで、酸ドーブPBI系膜は、メタノールのクロスオーバー量が大幅に低く、メタノール遮断性に優れることが期待された。しかし、酸ドーブPBI系膜は、水/メタノール（液体燃料）雰囲気下で、無機酸などのドーバント脱離が起こりやすい欠点がある。本発明者らは、先に、ドーバントとしてPBI中のN-H基当たり1分子のジフェニルリン酸を使用することにより、ドーバント脱離が起こりにくく、メタノール遮断性に優れる酸ドーブPBI系膜を発明した（特願平11-109538号明細書）。

【0008】上記酸ドーブPBI系膜のプロトン伝導性を改善するには、ベース高分子のN-H基密度を高くし、N-H基に配位する酸成分密度を高くすることが好ましい。また、固体高分子電解質膜中をプロトンが伝導するためには、ベース高分子は、ガラス転移温度（ T_g ）の低いフレキシブルな分子構造を有することが好ましい。さらに、燃料電池に使用される固体高分子電解質膜に要求される化学的安定性の見地から、プロトン伝導性ポリマーとしては、芳香族高分子が好ましい。酸ドーブPBI系膜として従来使用されているPBIは、イミダゾール環を有し、イミダゾール環には、非共有電子対を有する2つの窒素原子が存在する。窒素原子の一つはN-H基として存在し、もう一方の窒素原子は二重結合を構成している。上記イミダゾール環の π 電子共鳴構造形成には、二重結合を構成している窒素原子の非共有電子対が寄与している。しかし、イミダゾール環のN-H基の窒素原子の非共有電子対は、フリーなままである。そのため、イミダゾール環のN-H基の窒素原子の実質的な電子配置は、2つの芳香族環を結ぶN-H基の窒素原子の電子配置に近いと推定される。

【0009】このような2つの芳香族環を結ぶN-H基を有する高分子とは、ポリアニリンであり、その分子構造は、PBIのそれよりも、非常に単純であり、N-H基密度が大きい。ポリアニリンとしては、芳香族環同士の結合がパラ位で行われているポリアニリン（以下「パラ型ポリアニリン」という）、および芳香族環同士の結合がメタ位で行われているポリアニリン（以下「メタ型ポリアニリン」という）が存在する。パラ型ポリアニリンは、 π 共役構造を取るためそれ自体が導電性を有する。そのため、パラ型ポリアニリンを酸成分にドーピングして得られる酸ドーブパラ型ポリアニリンは、プロトン伝導性を示すにもかかわらず、燃料電池に使用される固体高分子電解質膜の材料としては使用できない。

【0010】一方、メタ型ポリアニリンは、 π 共役構造を取れないため、そのままでは導電性を発現できない。また、合成も困難であるため、その合成方法も、特殊条件下でのアニリンの電解重合について数例報告されてい

るのみである〔T. Ohsaka, et al., J. Electroanal. Chem., 161 (1984) 399, A. Volkov, et al., J. Electroanal. Chem., 115 (1980) 279, 大貫、松田、小山、日本化学会誌, No. 11, P1801 (1984)〕。

【0011】しかし、メタ型ポリアニリンは、プロトン選択透過性（プロトン伝導性）を有するため、金属イオンを含む溶液中で使用できるPHセンサーとしての評価例がある〔文献；大貫、松田、小山、日本化学会誌, No. 11, P1801 (1984)〕また、メタ型ポリアニリンは、上記パラ型ポリアニリンに比べると、フレキシブルな分子構造を有する。このように、導電性がなく、フレキシブルな分子構造を有するメタ型ポリアニリンは、酸ドーブによりプロトン伝導性を発現することが予想され、燃料電池の新規な固体高分子電解質材料としての応用が期待される。また、固体高分子電解質型燃料電池に使用される電極として、いわゆるMEA (Membrane Electrode Assembly) が公知である。MEAでは、多孔質粒子であるカーボン担体に担持された貴金属触媒微粒子と、触媒微粒子表面に形成される固体高分子電解質成分と、触媒微粒子を相互に結着させるフッ素樹脂から電極を形成し、この電極を固体高分子電解質膜の二つの主面に配して燃料電池が構成されている（特開平5-36418号公報）。上記酸ドーブしたポリアニリン（以下「酸ドーブポリアニリン」という）、すなわちプロトン伝導性ポリマーは、プロトン伝導性が高い場合、上記触媒微粒子表面に形成される固体高分子電解質成分として使用することも考えられる。

【0012】

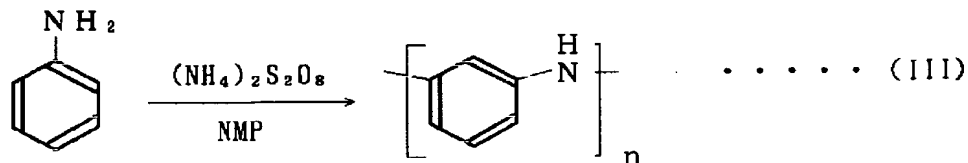
【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような固体高分子電解質材料としてのプロトン伝導性ポリマーの現状の問題点を背景になされたものであり、プロトン伝導性ポリマーの望ましい分子構造を有するメタ型ポリアニリンに着目し、プロトン伝導性ポリマーおよびその製造方法、プロトン伝導性、メタノール遮断性、メタノール水溶液中でのドーバントの安定性に優れた、プロトン伝導性ポリマーからなる高分子固体電解質、ならびにプロトン伝導性ポリマー、および多孔質粒子に担持された触媒微粒子を含む電極を提供することを目的とする。

【0013】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究の結果、メタ型ポリアニリンを無機酸または有機リン酸化合物でドーブすることにより、プロトン伝導性ポリマーおよびその製造方法、プロトン伝導性、メタノール遮断性、メタノール水溶液中でのドーバントの安定性に優れた、プロトン伝導性ポリマーからなる高分子固体電解質、ならびにプロトン伝導性ポリマー、および多孔質粒子に担持された触媒微粒子を含む電極を得られ

ることを見出し、本発明を完成した。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリアニリンを含有するプロトン伝導性ポリマーを提供するものである。上記ポリアニリンの繰り返し単位中の芳香族環の70モル%以上がメタ位で結合していることが好ましい。また上記ポリアニリンの繰り返し単位中の芳香族環が置換基を有することが好ましい。上記プロトン伝導性ポリマーは、強酸または酸化合物をドーピングして得られることが好ましい。上記強酸または酸化合物が無機酸または有機リン酸化合物であることが好ましい。上記無機酸が、リン酸および/または硫酸であることが好ましい。また、本発明は、ポリアニリンと有機リン酸化合物を共通溶媒に溶解し、キャストするプロトン伝導性ポリマーの製造方法を提供するものである。さらに、本発明は、上



【0017】メタ型ポリアニリンの製造方法としては、例えば、アニリンを、アニリン1容量部に対し、1～100容量部、好ましくは5～50容量部のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの有機溶媒に溶解し、アニリンに対し90～130モル%のアンモニウムパーオキソジスルフェート(Ammonium peroxydisulfate)などの酸化剤を、-20～50℃、好ましくは-5～0℃で、一度に、または30分～72時間、さらに好ましくは12～24時間かけて添加し、徐々に室温に戻しつつ、一晚攪拌する。次いで、反応溶液を大過剰量の脱イオン水中に注ぎ、固形物を得る。得られた固形物を脱イオン水、アセトンで繰り返し洗浄した後、脱イオン水で洗浄し、室温～200℃、好ましくは100℃前後で真空乾燥する。

【0018】上記メタ型ポリアニリンの製造において、原料として、芳香族環に置換基を有するアニリンを使用してもよい。置換基の数としては、1～5であり、好ましくは1または2である。その場合、製造されるポリアニリンは、その繰り返し単位中の芳香族環に置換基を有する。置換基を有するアニリンとしては、トルイジン(Toluidine)、アニシジン(Anisidine)、アミノ安息香酸(Aminobenzoic acid)、アミノベンゾトリフルオライド(Aminobenzotrifluoride)、フェニレンジアミン(Phenylenediamine)などが挙げられる。

【0019】反応溶媒としては、上記NMPのほかに、N,N-ジメチルスルホキシド(DMSO)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N,N-ジメチル

記プロトン伝導性ポリマーからなる固体高分子電解質を提供するものである。さらに、本発明は、上記プロトン伝導性ポリマー、および多孔質粒子に担持された触媒微粒子を含む電極を提供するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、ポリアニリンを含有するプロトン伝導性ポリマーを提供するものである。ポリアニリンとしては、メタ型ポリアニリンが好ましい。メタ型ポリアニリンの製造方法としては、アニリンを有機溶媒中で、好ましくはPH7以上(中性～アルカリ性)で重合反応させる製造方法が挙げられる。この重合反応は化学的酸化重合方法であり、下記反応式(III)で表される。

【0016】

【化3】

ホルムアミド(DMF)のような有機溶媒、もしくはNaOH、KOHを加えてアルカリ性とした脱イオン水なども使用できる。溶解性を改善し、分子量を向上させるためにLiCl、CaCl₂などの金属塩を添加してもよい。酸化剤としては、上記アンモニウムパーオキソジスルフェートのほかに、塩化鉄(III)、二酸化マンガン、過酸化水素なども使用できる。好ましくはアンモニウムパーオキソジスルフェートである。

【0020】図1は、得られるポリアニリンを、繰り返し単位当たり0.5分子のジフェニルリン酸とブレンドし、キャストして得られたプロトン伝導性ポリマーフィルムのIR吸収スペクトルのチャートである。図1に示されるように、メタ位で結合しているフェニル基に帰属される1,530cm⁻¹および1,610cm⁻¹のピークの存在より、メタ型ポリアニリンの生成が確認される。なお、パラ位で結合しているフェニル基に帰属される1,170cm⁻¹および1,250cm⁻¹のピークの存在より、パラ型ポリアニリンも少量生成していることが確認される。この製造方法により得られるポリアニリンの繰り返し単位中の芳香族環は、通常、全体の60モル%以上がメタ位で結合しており、好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上である。上記生成比は、IR測定により、各組成に帰属されるフェニル基の吸収ピークの面積比により算出される。メタ位での結合比を上げるには、反応溶媒を通常の酸性水溶液に変えて、中性からアルカリ性の水溶液または有機溶媒とし、かつ酸化剤添加速度を下げる。この方法により、酸性溶液中では安定で反応性が高く、重合時にパラ型ポリアニリンを生成しやすい、下記式(IV)で示される中間

体の量を最小にできる。

【0021】

【化4】



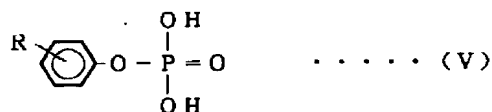
【0022】得られるメタ型ポリアニリンの分子量は、酸化剤を添加するのにかける時間に依存する。例えば、反応溶液中のアニリン濃度が6.7体積%の場合、酸化剤を一度に添加すると、対数粘度 η_{inh} は0.07、6時間かけて添加すると、対数粘度 η_{inh} は0.13、12時間かけて添加すると、対数粘度 η_{inh} は0.22である。また、メタ型ポリアニリンの分子量は、溶液濃度にも依存する。例えば、酸化剤を12時間かけて添加する場合、反応溶液中のアニリン濃度が6.7体積%であると、対数粘度 η_{inh} は0.22、13.3体積%であると、対数粘度 η_{inh} は1.14である。

【0023】上記メタ型ポリアニリンの重合反応において、重合反応に水を用いる場合、反応溶液のPHは、好ましくは7以上（中性～アルカリ性）、さらに好ましくは10～14に保たれる。反応溶液のPHが、7未満の場合、パラ型ポリアニリンの生成が多くなり、導電性を生じるため、固体高分子電解質膜用途には適さなくなる。PHの調整は、0.1～2MのNaOHまたはKOH水溶液を反応溶液とし、NaOHまたはKOHの濃度を調節することにより行う。

【0024】本発明のポリアニリンは、その繰返し単位中の芳香族環に置換基を有していてもよい。本発明のプロトン伝導性ポリマーは、ポリアニリンに強酸または酸化合物をドーピングして得られる。ドーピングに使用される強酸は、リン酸、スルホン酸、硫酸が好ましい。酸化合物としては、硫酸、スルホン酸、リン酸、亜リン酸などの水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した酸化合物が挙げられる。酸化合物のなかでも、リン酸の水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した酸、すなわち、有機リン酸化合物が好ましい。有機リン酸化合物としては、下記一般式(V)で示されるフェニルリン酸誘導体、あるいは、下記一般式(VI)で示されるジフェニルリン酸誘導体を挙げることができる。

【0025】

【化5】

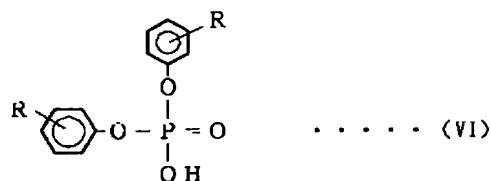


【0026】(ただし、式中、Rは水素原子、C₁～C₅のアルキル基、ハロゲン原子、またはニトロ基を表

す。)

【0027】

【化6】



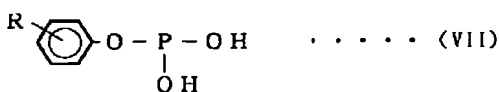
【0028】(ただし、式中、Rは水素原子、C₁～C₅のアルキル基、ハロゲン原子、またはニトロ基を表す。)

【0029】フェニルリン酸誘導体として、例えば、フェニルリン酸、o-トルイルリン酸、p-トルイルリン酸、o-エチルフェニルリン酸、p-エチルフェニルリン酸、p-イソプロピルフェニルリン酸などのアルキル置換フェニルリン酸、o-クロロフェニルリン酸、p-クロロフェニルリン酸、p-ブロモフェニルリン酸などのハロゲン置換フェニルリン酸、あるいはm-ニトロフェニルリン酸などのニトロフェニルリン酸を挙げることができる。また、ジフェニルリン酸誘導体として、例えば、ジフェニルリン酸、ジ(o-トルイル)リン酸、ジ(p-トルイル)リン酸、ジ(o-エチルフェニル)リン酸、ジ(p-エチルフェニル)リン酸、ジ(p-イソプロピルフェニル)リン酸などのジ(アルキル置換フェニル)リン酸、ジ(o-クロロフェニル)リン酸、ジ(p-クロロフェニル)リン酸、ジ(p-ブロモフェニル)リン酸などのジ(ハロゲン置換フェニル)リン酸、あるいはジ(m-ニトロフェニル)リン酸などのジ(ニトロフェニル)リン酸を挙げることができる。

【0030】また、亜リン酸の水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した亜リン酸化合物として、下記一般式(VII)で示されるフェニル亜リン酸誘導体を挙げることができる。例えば、フェニル亜リン酸、ジフェニル亜リン酸、ジ(o-トルイル)亜リン酸、ジ(p-トルイル)亜リン酸、ジ(o-エチルフェニル)亜リン酸、ジ(p-エチルフェニル)亜リン酸、ジ(p-イソプロピルフェニル)亜リン酸などのジ(アルキル置換フェニル)亜リン酸、ジ(o-クロロフェニル)亜リン酸、ジ(p-クロロフェニル)亜リン酸、ジ(p-ブロモフェニル)亜リン酸などのジ(ハロゲン置換フェニル)亜リン酸、あるいはジ(m-ニトロフェニル)亜リン酸などのジ(ニトロフェニル)亜リン酸を挙げることができる。

【0031】

【化7】



【0032】(ただし、式中、Rは水素原子、C₁～C

5. のアルキル基、ハロゲン原子、またはニトロ基を表す。)

ドーパントとして有機リン酸化合物を使用すると、本発明のプロトン伝導性ポリマーからなる固体高分子電解質膜は、ドーピングする前より吸水性が低下し、水存在下でも、吸水によるしわが生じない。

【0033】通常、ドーピング法としては、以下の3とおりの方法がある。

(1) ポリマー、ドーパント(酸成分)、ポリマーを酸成分にドーピングして得られる酸ドーピングポリマーの全てが可溶である溶媒を使用し、ポリマー溶液にドーパントをブレンドし、製膜およびドーピングを同時に行う方法(溶液ブレンド法)

(2) 製膜したポリマーフィルムを、ドーパント溶液中に浸漬する方法(浸漬法)

(3) ポリマー溶液とドーパントの溶液とを界面で接触させ、界面で製膜およびドーピングを同時に行う方法(界面凝固法)

【0034】本発明のプロトン伝導性ポリマーを調製するためのドーピングには、上記溶液ブレンド法が特に好ましい。本発明において、溶液ブレンド法で使用する溶媒は、ポリアニリンおよびドーパントの良溶媒であると同時に、生成される酸ドーピングポリアニリンも溶解する必要がある。そのため、通常、ポリアニリンの溶媒として用いられるNMP、DMSOのような有機溶媒は、生成する酸ドーピングポリアニリン(プロトン伝導性ポリマー)の溶解度が非常に低いために使用できない。生成する酸ドーピングポリアニリンは、濃硫酸やメタンスルホン酸のような強酸にのみ溶解するが、これらの強酸は製膜後の取扱いが困難である。そのため、本発明の溶液ブレンド法で使用する溶媒としては、好ましくはトリフルオロ酢酸である。

【0035】溶液ブレンド法において、ポリアニリンの溶媒への溶解温度は、室温～200℃、好ましくは40～120℃である。溶液中のポリアニリン濃度は、1～50重量%、好ましくは5～30重量%である。溶液ブレンド法は、本発明で好ましいドーパントである有機リン酸化合物が使用できる利点がある。溶液ブレンド法では、ポリアニリンの粉末を、溶媒、例えば、トリフルオロ酢酸などに上記温度で溶解したのち、所定量のドーパントを加えて室温において攪拌する。一晚攪拌後、均一となった溶液を、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などのシート上にキャストし、0～100℃、好ましくは40℃前後、常圧で脱溶媒後、室温～200℃、好ましくは80℃前後で真空乾燥する。得られるポリアニリンフィルムの膜厚は、通常、10～200μm、好ましくは30～150μmである。ドーピング量は、ポリアニリンと、ドーパントの仕込み量比から算出できる。

【0036】また、ドーパントとして、強酸を使用する場合は、浸漬法も使用できる。強酸は、水やメタノール

への親和性が強いので、高濃度ドーパント溶液を容易に調製することができる。たとえば、ポリマーとしてPBIを使用し、ドーパントとしてリン酸を使用した場合、PBIの繰返し構造単位当たりリン酸5分子のドーピングを行うには、リン酸濃度が80重量%程度のメタノール溶液が、ドーパント溶液として使用される。浸漬法では、このような高濃度のドーパント溶液が要求されるため、強酸がドーパントの場合以外は、本発明のドーピング法として採用できない。浸漬法で使用するポリアニリンフィルムを作製するには、まず、ポリアニリン溶液を調製する。このポリアニリン溶液を調製する溶媒としては、例えば、NMP、DMSO、DMAc、DMFなどを挙げるができる。

【0037】ポリアニリン溶液調製の際の温度は、通常、室温～200℃、好ましくは室温～120℃において行う。通常、ポリアニリンを均一に溶解するために、溶媒の沸点以下の温度に加熱して攪拌溶解し、室温まで冷却する。そして、30℃においてポリアニリン溶液の粘度が50～4,000ポイズ、好ましくは、400～600ポイズとなるように調製する。上記ポリアニリン溶液の粘度は、温度、およびポリアニリンの重合度とポリアニリン溶液濃度に依存する。一般に、ポリアニリン溶液の粘度が50ポイズ未満の場合は、フィルム作製そのものが困難であり、一方、4,000ポイズを超えると、粘固すぎて均一なフィルム作製が困難となる。

【0038】このようにして得られるポリアニリン溶液を、例えば、ガラス板上にキャストし、通常の方法で脱溶媒して、ポリアニリンフィルムを作製することができる。得られるポリアニリンフィルムの膜厚は、通常、10～200μm、好ましくは50～150μmである。ドーパント溶液の溶媒としては、テトラヒドロフラン(THF)、水、メタノール、エタノール、n-ヘキサン、塩化メチレンなどが挙げられる。この場合、ドーパント溶液濃度は、10～95重量%、好ましくは50～90重量%である。ドーパント溶液濃度が10重量%未満の場合は、ドーピング量が低くなり、得られるドーピングフィルムのプロトン伝導性が低く、一方、95重量%を超えると、ドーパント溶液にポリアニリンフィルムが溶解してしまう。ドーパント溶液調製の際の温度は、室温であり、通常、ドーパントは容易に均一に溶解する。

【0039】浸漬法では、上記のようにポリアニリン溶液から製膜されたポリアニリンフィルムは、室温で、ドーパント溶液中に5～72時間浸漬されたのち、室温～200℃、好ましくは40～80℃で真空乾燥され、ドーピング前とドーピング後の重量増加量により、ドーピング量を算出される。浸漬法では、ドーパントとして有機リン酸化合物を使用する場合、有機リン酸化合物の酸解離度が低いので、得られる酸ドーピングポリアニリン(プロトン伝導性ポリマー)の伝導度が低くなる。また、有機リン酸化合物分子はドーパントとしてのサイズが大きいため、ポリ

アニリンの内部へ拡散することが困難であると予想される。さらに、有機リン酸化合物は、強酸とは異なり、溶媒への溶解度が低く、ドーパント溶液として要求される高濃度溶液が得られにくい。そのため、本発明においては、溶液ブレンド法が好ましい。

【0040】上記のように、ポリアニリンを酸成分にドーピングすることにより、本発明のプロトン伝導性ポリマーが得られる。プロトン伝導性ポリマーのプロトン伝導度の測定は、真空乾燥したプロトン伝導性ポリマーフィルムを試料として用いて、次のように行う。横河ヒューレットパッカード株式会社製のインピーダンスアナライザー「YHP4192A」を用い、750mVで、4端子、または2端子を使用し、乾燥状態で複素交流インピーダンス測定を行う。Cole-Coleプロットより直流成分Rを読み取り、プロトン伝導度を算出することができる。メタ型ポリアニリンを溶液ブレンド法を用いて、繰り返し単位当たりジフェニルリン酸を0.75分子ドーピングして得られるプロトン伝導性ポリマーのプロトン伝導度は、75～126℃で $1.0 \times 10^{-2.5} \sim 1.0 \times 10^{-1.8}$ (S/cm)である。一方、従来知られている、N-H基当たり1.0分子のジフェニルリン酸をドーピングして得られる酸ドーピングPBIのプロトン伝導度は、75～126℃で $1.0 \times 10^{-3.5} \sim 1.0 \times 10^{-2.8}$ (S/cm)である。このように、本発明のプロトン伝導性ポリマーは、従来知られている酸ドーピングPBIに比べて、優れたプロトン伝導性を示す。

【0041】本発明のプロトン伝導性ポリマーは、燃料電池、特にDMFCに使用される固体高分子電解質膜とすることができる。上記溶液ブレンド法または浸漬法により得られるプロトン伝導性ポリマーフィルムは、燃料電池の固体高分子電解質膜として使用できる。固体高分子電解質膜のメタノール遮断性の測定は、次のように行う。すなわち、燃料電池内に、面積9cm²の固体高分子電解質膜を組み込みアノード室とカソード室に区切り、密閉セルとする。セル温度70℃に保ちながら、0.5kgf/cm²に加圧した1Mメタノール水溶液を0.5ml/分でアノード室に送り込む。反対側のカソード室に乾燥空気を大気圧で流入口から流入させ、排気口から排気される気体を液体窒素のコールドトラップで膜透過物を採取する。採取物(膜透過物)の重量とガスクロマトグラフィー分析による組成からメタノールの透過量(g/cm²)を算出し、メタノール透過性の評価結果とする。

【0042】本発明の固体高分子電解質の上記メタノール透過量は、従来知られているナフィオン水和膜のメタノール透過量よりもはるかに少ない。すなわち、本発明の固体高分子電解質からなる膜は、メタノール遮断性に優れている。

【0043】本発明のプロトン伝導性ポリマーは、多孔質粒子に担持された触媒微粒子と混合して、燃料電池の

電極として使用することもできる。燃料電池の電極としては、通常、ガス拡散電極基材に、多孔質粒子に担持された触媒微粒子およびイオン導電成分である固体高分子電解質のアルコール溶液の電極ペーストを塗布し、溶媒を除去したものが挙げられる。また、電極ペーストを固体高分子電解質膜に直接塗布してもよい。触媒微粒子の素材としては、白金、または、白金と、クロム、タタン、タングステンの群から選ばれた少なくとも1種の合金が挙げられ、好ましくは白金である。触媒微粒子は、多孔質粒子に担持されて使用される。多孔質粒子としては、ケッチェン法やアセチレン法などで作られる高ストラクチャーで、かつ平均比表面積の大きいカーボンが好適に使用される。多孔質粒子へ触媒微粒子を担持したものととしては、カーボンに常法で10～30重量%の白金を担持したカーボン担持白金触媒が挙げられる。

【0044】本発明のプロトン伝導性ポリマーを多孔質粒子に担持した触媒微粒子(以下「カーボン担持白金触媒」という)と混合する方法としては、例えば、溶液ブレンド法により得られるポリアニリンとジフェニルリン酸のブレンド溶液と、カーボン担持白金触媒とを混合して、ガス拡散電極基材への電極ペーストとする方法が挙げられる。また、プロトン伝導性ポリマー(酸ドーピングポリアニリン)をカーボン担持白金触媒と混合する方法としては、プロトン伝導性ポリマーの粉末とカーボン担持白金触媒とを溶媒と混合し電極ペーストとする方法も挙げられる。

【0045】上記、プロトン伝導性ポリマーとカーボン担持白金触媒を攪拌混合する際に使用される溶媒は、多孔質粒子の分散が良好で固体高分子電解質膜の機能を低下させないものであれば、いかなるものも使用できるが、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルとイソプロパノールとの容積比にして50/50%混合物などが好適に用いられる。さらに、電極触媒層形成用のペーストの動粘性などのレオロジー的特性が損なわれない程度に、水やケトン、エステルなどの酸素と反応しない溶媒を添加混合することができる。プロトン伝導性ポリマー粉末、カーボン担持白金触媒、および溶媒の混合の順序は、どのようなものでもよく、適宜選択できる。得られた電極ペーストは、通常の手法でガス拡散電極基材に塗布する。

【0046】ここで、ガス拡散電極基材は、いわゆる電子導電性支持体であって、例えば、カーボンペーパーやカーボンクロスなどを挙げることができる。とりわけ、カーボンペーパーは、多孔性の基材であり、特に紙すきの原理で製造されているので細孔(空孔)部が多い。ガス拡散電極基材および/または固体高分子電解質膜への電極ペーストの塗布は、通常の、キスコート法、ドクターブレード、スクリーン印刷などで塗布することにより行うことができる。

【0047】ガス拡散電極基材上に塗布固定された電極

ペースト層は、不活性ガス雰囲気中で加熱、乾燥してペースト中に含まれている有機溶媒を除去して、カーボン担持白金触媒とプロトン伝導性ポリマーよりなる触媒層をガス拡散電極基材上に被覆形成させる。この場合、不活性ガスとしては、窒素、アルゴンなどが好適に使用することができ、まず、常圧、50～80℃においてアルコール成分を除去し、次いで、そのままの温度で減圧下に加熱することによりエチレングリコールなどの有機溶媒を除去することができる。

【0048】以上の工程により得られた、ガス拡散電極基材上に被覆形成された触媒層は、これを熱圧着することにより、触媒層を固体高分子電解質膜に接合することができる。接合は、好ましくは120～150℃、圧力20～200 kg/cm² でホットプレスすることにより好適に行なうことができる。温度120℃、圧力20 kg/cm² 未満の条件の場合、接合が不十分であり、一方、温度150℃、圧力200 kg/cm² を超える条件では、プロトン伝導性ポリマーが分解する恐れがある。ホットプレス時間は接合温度や圧力により変化するが、通常、30～120秒である。ホットプレス時間が30秒未満の場合、接合が不十分となる恐れがあり、一方、120秒を超えると、プロトン伝導性ポリマーの分解やガス拡散電極基材および／または固体高分子電解質膜の変質、変形をきたす恐れがある。上記工程において、カーボン担持白金触媒、プロトン伝導性ポリマー、溶媒以外に、電極構成材料成分として通常使用される、PTFE系樹脂溶液、増粘剤などを混入させても何ら差し支えない。本発明のプロトン伝導性ポリマーにより触媒微粒子表面を被覆した電極は、触媒活性の低下なしに、触媒の被毒を防ぐ効果を示す。触媒の被覆量は、一酸化炭素(CO)吸着量を測定することにより評価できる。

【0049】本発明のプロトン伝導性ポリマーからなる固体高分子電解質は、プロトン伝導性、メタノール遮断性に優れ、メタノール水溶液中でのドーブ安定性も非常に高く、燃料電池、特に液体供給型DMFCの固体高分子電解質膜材料として、非常に有用である。また、本発明のプロトン伝導性ポリマーおよび多孔質粒子に担持された触媒微粒子を含む電極は、活性が高く、燃料電池の電極として、非常に有用である。

【0050】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお、実施例および比較例における部および％は、特に断らない限り重量基準である。各種評価は、次のようにして測定した。

【0051】IR吸収スペクトル

Nicolet (株) 製、20DXB FT-IR SPECTROMETERを用いて、反射拡散法で測定した。

対数粘度 (η_{inh})

ポリマーの0.5%濃硫酸溶液の相対粘度 η_{rel} を、毛细管粘度計で測定し、算出した。

プロトン伝導度

プロトン伝導度の測定は、真空乾燥したプロトン伝導性ポリマーフィルムを試料として用いた。横河ヒューレットパカード株式会社製のインピーダンスアナライザー「YHP4192A」を用い、750mVで、2端子を使用し、乾燥状態で複素交流インピーダンス測定を行った。Cole-Coleプロットより直流成分Rを読み取り、プロトン伝導度(S/cm)を算出した。

【0052】メタノール遮断性

燃料電池内に、面積9 cm² の固体高分子電解質膜を組み込みアノード室とカソード室に区切り、密閉セルとした。セル温度を、70℃に保ちながら、0.5 kgf/cm² に加圧した1 Mメタノール水溶液を0.5 ml/分でアノード室に送り込んだ。反対側のカソード室に乾燥空気を大気圧で流入口から流入させ、排気口から排気される気体を液体窒素のコールドトラップで膜透過物を採取した。採取物の重量とガスクロ分析による組成からメタノールの透過量(g/cm²)を算出し、メタノール遮断性の評価結果とした。

【0053】参考例1 (メタ型ポリアニリンの調製)

アニリン16.5 mlを、NMP 248 mlに溶解しアニリンのNMP溶液を調製した。アンモニウムパーオキソジスルフェート41.3 gを12時間かけて、-5～0℃のアニリンNMP溶液に添加し、徐々に室温に戻しつつ、一晚攪拌した。反応溶液を大過剰量の脱イオン水中に注ぎ固形物を得た。得られた固形物を脱イオン水、アセトンで繰り返し洗浄した後、脱イオン水洗浄し、100℃で真空乾燥してメタ型ポリアニリンを得た。得られたメタ型ポリアニリンの対数粘度 η_{inh} は0.22であった。得られたポリアニリンを、繰り返し単位当たり0.5分子のジフェニルリン酸とブレンドし、キャストして得られた酸ドーブポリアニリン(プロトン伝導性ポリマー)フィルムのIRチャートを図1に示す。メタ位で結合しているフェニル基に帰属される1,530 cm⁻¹および1,610 cm⁻¹の吸収ピークが確認された。なお、パラ位で結合しているフェニル基に帰属される1,170 cm⁻¹および1,250 cm⁻¹の吸収ピークも確認された。上記ポリアニリンの繰り返し単位中の芳香族環は、97モル％がメタ位で結合していた。

【0054】参考例2

アンモニウムパーオキソジスルフェートを6時間かけて添加した以外は、参考例1と同様にしてメタ型ポリアニリンを得た。得られたメタ型ポリアニリンの対数粘度 η_{inh} は0.07であった。上記ポリアニリンの繰り返し単位中の芳香族環は、85モル％がメタ位で結合していた。

参考例3

アンモニウムパーオキシジスルフェートを一度に加えた以外は、参考例1と同様にしてメタ型ポリアニリンを得た。得られたメタ型ポリアニリンの対数粘度 η_{inh} は0.13であった。上記ポリアニリンの繰返し単位中の芳香族環は、81モル%がメタ位で結合していた。

参考例4

NMPを124ml使用した以外は、参考例1と同様にしてメタ型ポリアニリンを得た。得られたメタ型ポリアニリンの対数粘度 η_{inh} は1.14であった。上記ポリアニリンの繰返し単位中の芳香族環は、96モル%がメタ位で結合していた。

【0055】実施例1（酸ドーピングポリアニリンフィルムの製造）

参考例1で得られたメタ型ポリアニリン2.00gを、トリフルオロ酢酸20.0mlに10%濃度で溶解し、市販の試薬特級ジフェニルリン酸〔一般式(V)において、 $R=H$ 〕を、仕込みポリアニリンの繰返し単位当たり、0.75分子となるように加えて室温で一晩撹拌した。均一となった溶液を、ホットプレート上のPTFEシート上にドクターブレードによりキャストした。40℃で溶媒を蒸発させ、80℃で真空乾燥し、酸ドーピングポリアニリン（プロトン伝導性ポリマー）フィルムを得た。得られた酸ドーピングポリアニリンフィルムの膜厚は、30～60 μm であった。得られた酸ドーピングポリアニリンフィルムのプロトン伝導度と雰囲気温度との関係を、図2のグラフに示す。この酸ドーピングポリアニリンフィルムを固体高分子電解質膜としてメタノール透過性を評価した。メタノール透過速度は、 $1.5 \times 10^{-6} g / (cm^2 \cdot 分)$ であった。

【0056】参考例5（PBIの調製）

イミダゾール環を有する高分子化合物であるPBIとしてpoly-〔2, 2'-(m-phenylene)-5, 5'-bibenzimidazole〕を使用した。Aldrich株式会社製のPBI粉末（商品名セラゾール）を、DMAcに濃度10%で溶解させ、加圧ろ過した後、蒸留水中で凝固させ、得られた精製物を真空乾燥して粉碎し、PBI粉末として用いた。

【0057】比較例1（酸ドーピングPBIフィルムの製造）

PBI粉末2.00gを使用して、ジフェニルリン酸量を繰返し単位当たり2分子にした以外は、実施例1と同様にして酸ドーピングPBIフィルムを得た。得られた酸ドーピングPBIフィルムの膜厚は、30～60 μm であった。得られた酸ドーピングPBIフィルムのプロトン伝導度と雰囲気温度との関係を、図2のグラフに示す。この酸ドーピングPBIフィルムを固体高分子電解質膜としてメタ

ノール透過性を評価した。メタノール透過速度は、 $1.82 \times 10^{-6} g / (cm^2 \cdot 分)$ であった。

比較例2（ナフィオン112フィルム）

デュポン社製、ナフィオン112の水和膜を使用して、各種評価を同様に行った。ナフィオン112の水和膜を固体高分子電解質膜としてメタノール透過性を評価した。メタノール透過速度は、 $1.7 \times 10^{-3} g / (cm^2 \cdot 分)$ であった。

【0058】比較例3（ナフィオン117フィルム）

デュポン社製、ナフィオン117の水和膜を使用して、各種評価を同様に行った。ナフィオン117の水和膜を固体高分子電解質膜としてメタノール透過性を評価した。メタノール透過速度は、 $1.2 \times 10^{-3} g / (cm^2 \cdot 分)$ であった。

【0059】図2の結果より、実施例1の酸ドーピングポリアニリンフィルムは、比較例1の酸ドーピングPBIフィルムに比べ、非常に高いプロトン伝導性を示した。実施例1のドーパント量は、繰返し単位当たり0.75分子であり、比較例1のドーパント量は、繰返し単位当たり1分子である。繰返し単位当たりのドーパント量が少ないにもかかわらず、高いプロトン伝導性を示すことから、メタ型ポリアニリンは分子構造がシンプルであるため、PBIに比べてN-H基密度が高く、酸ドーピングした場合、プロトン伝導性が高くなると考えられる。また、酸ドーピングポリアニリンフィルムのメタノール遮断性は、従来使用されているナフィオン112の水和膜やナフィオン117の水和膜に比べ、非常に高いものであった。

【0060】

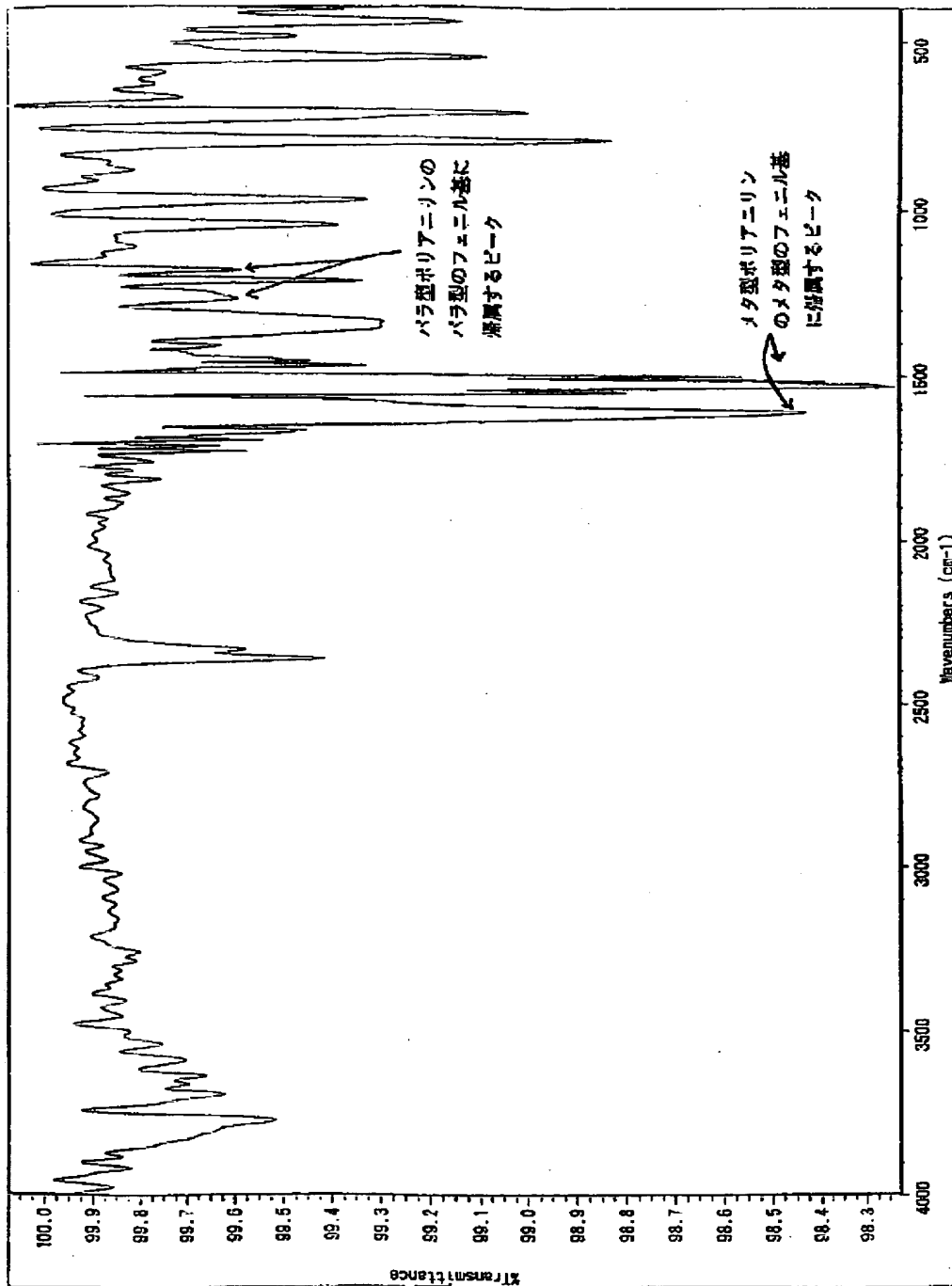
【発明の効果】本発明のプロトン伝導性ポリマーからなる高分子固体電解質は、プロトン伝導性、メタノール遮断性、メタノール水溶液中でのドーパントの安定性に優れ、燃料電池用の高分子固体電解質、特にDMFC用高分子固体電解質膜として有用である。また、本発明のプロトン伝導性ポリマーおよび多孔質粒子に担持された触媒微粒子を含む電極は、触媒活性に優れ、燃料電池の電極として有用である。

【図面の簡単な説明】

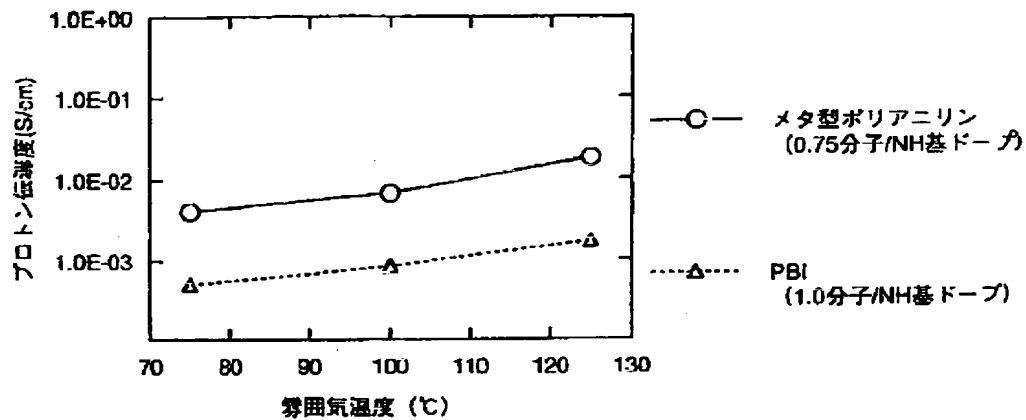
【図1】参考例1で得られたポリアニリンを、繰返し単位当たり0.5分子のジフェニルリン酸とブレンドし、キャストして得られたプロトン伝導性ポリマーフィルムのIRチャートである。

【図2】実施例1の酸ドーピングポリアニリンフィルムと、比較例1の酸ドーピングPBIフィルムのプロトン伝導度と雰囲気温度との関係を表すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

// C O 8 L 79:00

C O 8 L 79:00

(72)発明者 井口 勝

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社
社本田技術研究所内

Fターム(参考) 4F071 AA59 AB23 AB25 AC14 AC15

AF37 BA02 BB02 BC01

4J043 PA02 QB02 RA08 SA05 UA121

UB241 YB05 YB13 YB37

YB38 YB42 ZB49

5H018 AA07 AS01 AS07 BB01 BB03

BB06 BB08 BB12 EE03 EE05

EE10

5H026 AA08 CX05 EE11 EE15 EE18

(72)発明者 小柳 洋之

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社
社本田技術研究所内